

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 136 596 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

26.09.2001 Patentblatt 2001/39

(51) Int Cl.7: **C30B 15/00, C30B 29/06**

(21) Anmeldenummer: **01103569.8**

(22) Anmeldetag: **20.02.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **24.03.2000 DE 10014650**

(71) Anmelder: **Wacker Siltronic**

Gesellschaft für Halbleitermaterialien

Aktiengesellschaft

84489 Burghausen (DE)

(72) Erfinder:

• **Ammon von, Wilfried, Dr.**

5122 Hochburg/Ach (AT)

• **Schmolke, Rüdiger, Dr.**

84489 Burghausen (DE)

• **Daub, Erich, Dr.**

84547 Emmerting (DE)

• **Frey, Christoph, Dr.**

84489 Burghausen (DE)

(74) Vertreter: **Rimböck, Karl-Heinz, Dr. et al**

c/o Wacker-Chemie GmbH

Zentralabteilung PML

Hanns-Seidel-Platz 4

81737 München (DE)

(54) **Halbleiterscheibe aus Silicium und Verfahren zur Herstellung der Halbleiterscheibe**

(57) Gegenstand der Erfindung ist eine Halbleiterscheibe aus Silicium, die mit Wasserstoff dotiert ist. Die Wasserstoff-Konzentration ist kleiner als $5 \cdot 10^{16} \text{ atcm}^{-3}$ und größer als $1 \cdot 10^{12} \text{ atcm}^{-3}$. Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer

Halbleiterscheibe aus Silicium durch Abtrennen der Halbleiterscheibe von einem Einkristall, wobei der Einkristall nach der Czochralski-Methode in Gegenwart von Wasserstoff aus einer Schmelze gezogen wird. Der Wasserstoff-Partialdruck beträgt beim Ziehen des Einkristalls weniger als 3 mbar.

EP 1 136 596 A1

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung ist eine Halbleiterscheibe aus Silicium, die von einem Einkristall stammt, der nach der Czochralski-Methode (Cz-Methode) aus einer Schmelze gezogen wurde.

[0002] Ein solchermaßen gezogener Einkristall und eine davon abgetrennte Halbleiterscheibe weisen in der Regel Leerstellendefekte, sogenannte Voids, auf. Diese Agglomerate von Leerstellen stören bei der Herstellung von elektronischen Bauelementen. Es ist bekannt, daß durch Tempern der Halbleiterscheibe in einer reinen Wasserstoffatmosphäre bei einer Temperatur von mehr als 1100 °C die Defekte zumindest in einem oberflächennahen Bereich der Halbleiterscheibe aufgelöst werden können.

[0003] Gemäß Untersuchungen von E.lino et al., die in Materials Science and Engineering B 36 (1996) 146 veröffentlicht worden sind, induziert die Gegenwart von Wasserstoff beim Ziehen des Einkristalls nach der Cz-Methode eine andere Defektart im Einkristall, sogenannte cavities, die den Einkristall als Grundmaterial zur Herstellung elektronischer Bauelemente sogar unbrauchbar macht.

[0004] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Probleme mit Leerstellendefekten weitgehend zu beseitigen.

[0005] Gegenstand der Erfindung ist eine Halbleiterscheibe aus Silicium, die mit Wasserstoff dotiert ist und eine Wasserstoffkonzentration aufweist, die kleiner ist als $5 \cdot 10^{16} \text{ atcm}^{-3}$, vorzugsweise kleiner $1 \cdot 10^{16}$ und besonders bevorzugt kleiner $1 \cdot 10^{15} \text{ atcm}^{-3}$ und größer ist als $1 \cdot 10^{12} \text{ atcm}^{-3}$.

[0006] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der Halbleiterscheibe durch Abtrennen der Halbleiterscheibe von einem Einkristall, wobei der Einkristall nach der Czochralski-Methode in Gegenwart von Wasserstoff aus einer Schmelze gezogen wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Einkristall bei einem Wasserstoff-Partialdruck von weniger als 3 mbar gezogen wird.

[0007] Bei Anwendung des Verfahrens entstehen zwar weiterhin Leerstellendefekte im Einkristall und den davon abgetrennten Halbleiterscheiben. Die Bildung von cavities, wie sie von E.lino et al. beschrieben wurden, wird jedoch nicht beobachtet. Besonders bevorzugt ist ein Wasserstoff-Partialdruck von weniger als 1 mbar. Der Partialdruck sollte während des Ziehens des Einkristalls möglichst konstant gehalten werden, so daß Wasserstoff in der gewünschten Konzentration gleichmäßig im wachsenden Einkristall eingebaut wird. Dabei ist zu berücksichtigen, daß ein Teil des Wasserstoffs aus der Schmelze getrieben wird.

[0008] Wird der Einkristall in der vorgeschlagenen Konzentration mit Wasserstoff dotiert, dann gerät dieser beim Abkühlen des wachsenden Kristalls zusammen mit den Leerstellen in Übersättigung. Während die Leerstellen zu voids (Mikrohöhlräume) aggregieren, lagert

sich der Wasserstoff in die entstehenden oder entstandenen voids ein. Wichtig ist, daß die Wasserstoffkonzentration so niedrig gewählt wird, daß die entstehende Übersättigung nur zu einer Einlagerung in die voids ausreicht, aber nicht für die Bildung eigener Wasserstoffpräzipitate. Die optimale Wasserstoffkonzentration ist abhängig von der Abkühlgeschwindigkeit des wachsenden Kristalls. Beim weiteren Abkühlen verhindert der Wasserstoff in den voids, daß der ebenfalls in Übersättigung geratene Sauerstoff die Innenflächen der voids oxidieren kann. Somit entsteht keine Oxidschicht, die das Auflösen der voids durch thermische Behandlung der aus dem Einkristall gewonnenen Halbleiterscheibe sonst deutlich verzögert. Eine thermische Behandlung der Halbleiterscheibe bei einer Temperatur von ca. 1200 °C für einen Zeitraum von 60 min in einer Atmosphäre, die höchstens nur noch 3 % Wasserstoff enthalten muß, ist daher bereits ausreichend, um die Leerstellendefekte im Bereich des Halbleitermaterials, in dem elektronische Bauelemente vorgesehen sind, zu beseitigen. In den Fällen, in denen die Halbleiterscheibe während der Herstellung der Bauelemente den geschilderten Bedingungen ohnehin ausgesetzt werden muß, ist es zweckmäßig, auf die thermische Behandlung der Halbleiterscheibe zu verzichten. In den anderen Fällen ist erfindungsgemäß ein Tempersschritt durchzuführen, wobei eine Wärmebehandlung der Halbleiterscheibe in einer Wasserstoff und Argon enthaltenden Atmosphäre bevorzugt ist, besonders bevorzugt eine Wärmebehandlung in einer Atmosphäre, die Argon und 3% Wasserstoff enthält. Die Temperatur und die Dauer der Wärmebehandlung sollte vom Ofen abhängig gemacht werden, der benutzt wird. Bei einem mit Lampen beheizten, sogenannten rapid thermal anneal Ofen (Einscheibenprozeß) wird eine Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 1150 bis 1250°C, bevorzugt 1200 °C, und einer Behandlungsdauer von bis zu 60s, bevorzugt 30s, gewählt. Bei Verwendung eines Ofens mit Widerstandsheizung (Batchprozeß) ist eine Temperatur von 1050 bis 1200°C, bevorzugt 1100 °C und eine Behandlungsdauer von bis zu 60min, bevorzugt 30 min zu wählen. In jedem Fall ermöglicht die Erfindung, daß auf ein Tempern der Halbleiterscheibe in einer reinen Wasserstoffatmosphäre und den damit verbundenen Sicherheitsproblemen verzichtet und die Dauer des Temperns deutlich verkürzt werden kann. Die Wärmebehandlung kann auch unter oxidativen Bedingungen stattfinden bzw. mit einem oxidativen Tempersschritt kombiniert werden.

[0009] Es ist weiterhin vorteilhaft, das Volumen der Leerstellendefekte möglichst klein zu halten, so daß sie später leichter aufgelöst werden können. Dies gelingt vorzugsweise dadurch, daß der Einkristall beim Ziehen zusätzlich mit Stickstoff dotiert und zwangsweise abgekühlt wird. Eine geeignete Stickstoff-Konzentration liegt zwischen $5 \cdot 10^{12}$ und $5 \cdot 10^{15} \text{ atcm}^{-3}$. Vorzugsweise wird die Stickstoffkonzentration zwischen $1 \cdot 10^{14}$ und $1 \cdot 10^{15}$ gewählt. Als Dotierstoff eignen sich NH_3 oder Silicium-

nitrid, wobei letzteres vorzugsweise in Pulverform oder als nitridbeschichtete Siliciumscheibe der Schmelze zugeführt wird. Zur Kühlung des Einkristalls wird ein vorzugsweise mit Wasser kühlfähiger Wärmeschild um den Einkristall angeordnet. Eine solche Vorrichtung ist beispielsweise in der EP 0 725 169 B1 offenbart. Die Kühlung erfolgt dabei vorzugsweise so, daß der Zeitraum, in dem der gerade gewachsene Einkristall von einer Temperatur von 1050 °C auf eine Temperatur von 900 °C abkühlt, weniger als 120 min beträgt.

[0010] Die erfindungsgemäß hergestellte Halbleiterscheibe eignet sich in besonderem Maße auch als Substratscheibe, auf die eine epitaktische Schicht abgeschieden wird.

Patentansprüche

1. Halbleiterscheibe aus Silicium, die mit Wasserstoff dotiert ist, **gekennzeichnet durch** eine Wasserstoff-Konzentration, die kleiner ist als $5 \cdot 10^{16} \text{ atcm}^{-3}$ und größer ist als $1 \cdot 10^{12} \text{ atcm}^{-3}$.
2. Verfahren zur Herstellung einer Halbleiterscheibe aus Silicium durch Abtrennen der Halbleiterscheibe von einem Einkristall, wobei der Einkristall nach der Czochralski-Methode in Gegenwart von Wasserstoff aus einer Schmelze gezogen wird, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Einkristall bei einem Wasserstoff-Partialdruck von weniger als 3 mbar gezogen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Einkristall mit Stickstoff dotiert wird, und schließlich eine Stickstoff-Konzentration von $5 \cdot 10^{12}$ bis $5 \cdot 10^{15} \text{ atcm}^{-3}$ aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein gekühlter Wärmeschild um den Einkristall angeordnet wird, und der Einkristall mit Hilfe des Wärmeschildes gekühlt wird, wobei ein Zeitraum, in dem der Einkristall von einer Temperatur von 1050 °C auf eine Temperatur von 900 °C abkühlt, weniger als 120 min beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Halbleiterscheibe einer Wärmebehandlung in einer Atmosphäre unterzogen wird, die weniger als 3% Wasserstoff und Argon enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Halbleiterscheibe einer Oxidationsbehandlung unterzogen wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 10 3569

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 12, 29. Oktober 1999 (1999-10-29) & JP 11 189495 A (SUMITOMO METAL IND LTD), 13. Juli 1999 (1999-07-13)	1	C30B15/00 C30B29/06
Y	* Zusammenfassung *	2, 3	
Y	DE 21 47 514 A (PHILIPS NV) 30. März 1972 (1972-03-30) * Ansprüche 1,2,5 *	2, 3	
Y	EP 0 170 788 A (TEXAS INSTRUMENTS INC) 12. Februar 1986 (1986-02-12) * Seite 8C; Ansprüche 1,2 *	2, 3	
X	US 5 505 157 A (HARA AKITO ET AL) 9. April 1996 (1996-04-09) * Spalte 5, Zeile 15 - Zeile 25 *	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 08, 29. September 1995 (1995-09-29) & JP 07 126094 A (HITACHI LTD; OTHERS: 01), 16. Mai 1995 (1995-05-16) * Zusammenfassung *	2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C30B
A	EP 0 829 559 A (WACKER SILTRONIC HALBLEITERMAT) 18. März 1998 (1998-03-18) * Ansprüche 1,2 *	2-4	
A, D	IINO E ET AL: "CAVITIES OWING TO HYDROGEN IN SI SINGLE CRYSTALS GROWN BY CONTINUOUSLY CHARGING CZ METHOD" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B, CH, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, Bd. B36, Nr. 1/03, 1996, Seiten 146-149, XP000627149 ISSN: 0921-5107		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23. April 2001	Prüfer Cook, S
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 B2 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 10 3569

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.7)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 390 (C-394) '2447!, 26. Dezember 1986 (1986-12-26) & JP 61 178495 A (FUJITSU LTD), 11. August 1986 (1986-08-11) * Zusammenfassung *	2	
A	HARA A ET AL: "INFLUENCE OF GROWN-IN HYDROGEN ON THERMAL DONOR FORMATION AND OXYGEN PRECIPITATION IN CZOCHRALSKI SILICON CRYSTALS" JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, JP, PUBLICATION OFFICE JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. TOKYO, Bd. 33, Nr. 10, PART 01, 1. Oktober 1994 (1994-10-01), Seiten 5577-5584, XP000596956 ISSN: 0021-4922		
A	HARA A ET AL: "HYDROGEN IN AS-GROWN CZOCHRALSKI SILICON CRYSTALS" EXTENDED ABSTRACTS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLID STATE DEVICES AND MATERIALS, JAPAN SOCIETY OF APPLIED PHYSICS. TOKYO, JA, 29. August 1993 (1993-08-29), Seiten 1014-1016, XP000409522		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CI.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23. April 2001	Prüfer Cook, S
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 B2 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 10 3569

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23-04-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 11189495 A	13-07-1999	KEINE	
DE 2147514 A	30-03-1972	NL 7014206 A	28-03-1972
		AU 3387371 A	29-03-1973
		BE 773097 A	24-03-1972
		CA 954017 A	03-09-1974
		FR 2112983 A	23-06-1972
		GB 1365724 A	04-09-1974
		IT 939867 B	10-02-1973
EP 0170788 A	12-02-1986	US 4591409 A	27-05-1986
		DE 3572513 D	28-09-1989
		JP 2037932 C	28-03-1996
		JP 7076151 B	16-08-1995
		JP 61017495 A	25-01-1986
US 5505157 A	09-04-1996	JP 7066256 A	10-03-1995
		KR 123214 B	11-11-1997
		KR 127999 B	02-04-1998
		KR 127998 B	01-04-1998
		US 5641353 A	24-06-1997
JP 07126094 A	16-05-1995	KEINE	
EP 0829559 A	18-03-1998	DE 19637182 A	19-03-1998
		DE 59700843 D	20-01-2000
		JP 10098047 A	14-04-1998
		US 5935320 A	10-08-1999
JP 61178495 A	11-08-1986	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82